

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 03 068 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 03 068.8
⑳ Anmeldetag: 29. 1. 97
㉑ Offenlegungstag: 30. 7. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 J 20/34
B 60 H 1/00
F 24 F 3/16
// B01D 53/02

DE 197 03 068 A 1

⑦① Anmelder:
Dornier GmbH, 88048 Friedrichshafen, DE

⑦② Erfinder:
Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690
Uhlhingen-Mühlhofen, DE; Ströer, Martin,
Dr.rer.nat., 88090 Immenstaad, DE; Wagner,
Burkhard, Dipl.-Ing., 88094 Oberteuringen, DE;
Hörschele, Jörg, Dr.rer.nat., 88048 Friedrichshafen,
DE; Wagner, Wolfgang, Dipl.-Ing., 88693
Deggenhausertal, DE; Staneff, Theodor, Dipl.-Ing.,
88697 Bermatingen, DE

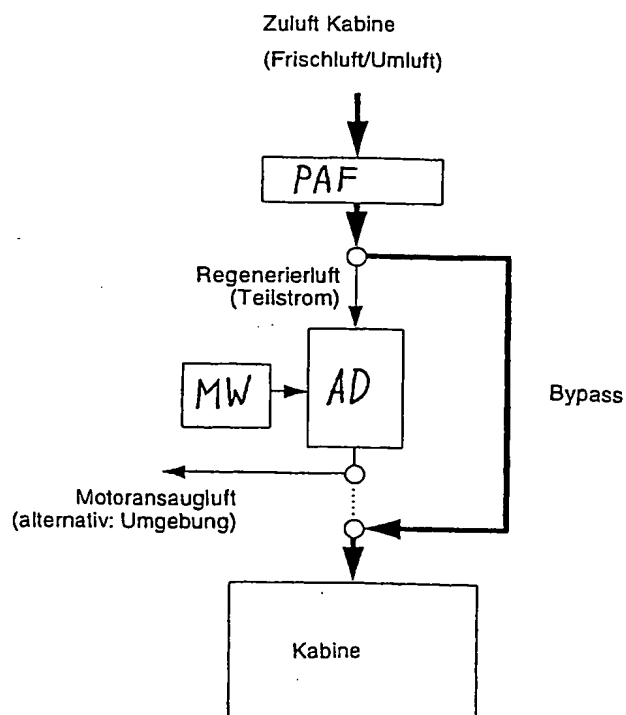
⑤⑥ Entgegenhaltungen:
WO 91 02 699 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur thermischen Regeneration eines dielektrischen Adsorbers

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Regeneration eines dielektrischen Adsorbers, wobei der beladene Adsorber durch Einstrahlung von Mikrowellenenergie homogen aufgeheizt und damit regeneriert wird. Erfindungsgemäß enthält der dielektrische Adsorber zusätzlich ein magnetisches, Mikrowellen-absorbierendes Material, wobei die Curie-Temperatur des magnetischen, Mikrowellen-absorbierenden Materials unterhalb der kritischen Thermal Runaway-Temperatur des dielektrischen Adsorbers liegt.



DE 197 03 068 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Regeneration eines dielektrischen Adsorbers, insbesondere Adsorber zur Kabinenluftreinigung.

Im Bereich der Fahrzeugkabinen wird der Luftaufbereitung zunehmende Bedeutung beigemessen. Die Thematik unterteilt sich dabei in die Aufbereitung der angesaugten Frischluft als derzeit wichtigsten Anwendungsfall sowie der Aufbereitung der Luft in Kabinen mit mehr oder weniger hohen Umluftanteilen.

Was die Frischluftzufuhr anbetrifft, so sind höhere Staub- bzw. Aerosolanteile unerwünscht. Verstärkte Bedeutung wird auch der Abtrennung von Flugpollen beigemessen. Darüber hinaus sind neben Partikeln, Aerosolen sowie aerosolgebundenen Substanzen gasförmige Stoffe vorhanden, die entweder typische Luftschadstoffe darstellen (z. B. Emissionen aus Verbrennungsmotoren wie aliphatische/aromatische Kohlenwasserstoffe, Stick- und Schwefeloxide) oder typische Geruchsstoffe sind (zum Teil auch resultierend aus Verbrennungsprozessen oder biologischen Ursprungs).

Die derzeitige Praxis besteht bei Straßenfahrzeugen darin, die Frischluftaufbereitung durch Aktivkohlefilter, gegebenenfalls noch mit vorgeschaltetem Partikel-/Aerosolfilter vorzunehmen und diese Filter gemäß mittleren Erfahrungswerten nach festgelegten Zeitintervallen auszutauschen. Was den Partikel-/Aerosolfilter anbetrifft, so ist absehbar, daß dabei auch weiterhin so zu verfahren sein wird, da eine on-board Regeneration solcher Filtereinheiten mit vertretbarem Aufwand kaum realisierbar sein dürfte. Was die Adsorption der gasförmigen Stoffe anbetrifft, so bestehen bei diesen hingegen Möglichkeiten zu einer on-board Regeneration, z. B. thermisch. Dies gilt auch für Adsorbentmaterialien, wenn solche für die Umluftaufbereitung eingesetzt werden, wenngleich hier andere Schwerpunkte hinsichtlich abzutrennender Substanzen relevant sind (z. B. Wasserdampf, Tabakrauch, Geruchsstoffe menschlichen Ursprungs oder sogenannte Fogging-Substanzen, Mikroorganismen).

Zur thermischen Regeneration von Adsorbentmaterialien, also der Desorption aufgenommener gasförmiger Substanzen, sind Verfahren bekannt, wie z. B. die Regeneration mittels Heißdampf bzw. Heißluft. Mit beiden Verfahren wird eine homogene Aufheizung der Sorbentien bei gleichzeitiger guter Wärmeübertragung erreicht. Was insbesondere die Heißdampfregeneration anbetrifft, so wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 120°C und 180°C gearbeitet.

Für den Regenerationsprozeß sind grundsätzlich hohe Temperaturen vorteilhaft, vor allem wenn es sich bei den adsorbierten Stoffen um sogenannte Hochsieder handelt. Dies ist eine Folge der kinetischen Prozesse der Desorption, die in allen Fällen einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen. Somit wird die Desorption mit steigender Temperatur beschleunigt. Andererseits ist in der Praxis zu berücksichtigen, daß das individuelle Adsorbentmaterial hinsichtlich seiner Temperaturbeständigkeit nicht überlastet und damit irreversibel deaktiviert wird. Die Temperaturbeständigkeit ist von Material zu Material verschieden. Bei Silicagel beispielsweise tritt eine thermische Schädigung bei Temperaturen oberhalb ca. 400°C auf, Molekularsiebe sollten bis zu einer maximalen Regenerationstemperatur von 300°C betrieben werden, ansonsten sollte die Regeneration mit einer Druckabsenkung erfolgen. Für Aktivkohlen liegt die Selbstzündungstemperatur im Bereich von 300°C.

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß aufgrund steigender Energiekosten zur Erzielung höherer Regenerationstemperatur immer ein Mittelweg zwischen einer entsprechenden

Temperatur und einer tolerierbaren Desorptionszeit anzustreben ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß Adsorbereinheiten mittels elektrischer Energie über Widerstandsheizelemente thermisch regeneriert werden können. Bezüglich einer möglichst homogenen Aufheizung des Adsorbens ist das Verfahren der oben angegebenen Aufheizung der Desorptionsluft unterlegen, stellt jedoch eine brauchbare Alternative dar, wenn aufgrund technischer Randbedingungen eine Aufheizung der Desorptionsluft nicht erfolgen kann. So ist beispielsweise bei der Frischluft- und Umluftreinigung von Kabinen in Straßenfahrzeugen eine Adsorbentregeneration mittels überhitztem Dampf technisch kaum mit vertretbarem Aufwand realisierbar. Auch eine Heißluftregeneration weist für diesen Anwendungsfall Probleme auf.

In Straßenfahrzeugen (Antrieb durch Verbrennungsmotoren) wäre es prinzipiell denkbar, den Adsorber als Rohr- oder Plattenwärmetauscher vorzusehen. Die kontinuierlich anhaltende Verbrauchsreduzierung bei Verbrennungsmotoren bewirkt jedoch, daß immer weniger Verlustwärme bei sinkenden Temperaturniveaus zur Verfügung steht und die erforderlichen Wärmetauscherfläche damit vergleichsweise groß werden. Aufgrund resultierender Volumen- und Gewichtsprobleme scheidet diese Möglichkeit zur thermischen Regeneration von Adsorbereinheiten praktisch aus. Außerdem werden infolge vergleichsweise geringer erzielbarer Adsorbenttemperaturen (deutlich unter 100°C) die notwendigen Desorptionszeiten unverhältnismäßig groß oder der gewünschte Regenerationseffekt wird infolge einer vergleichsweise hohen Festbeladung nicht erreicht.

Somit besteht ein starker Bedarf an einem Verfahren, das unabhängig von Verlustwärme bei Verbrennungsmotoren eine homogene Aufheizung einer Adsorbereinheit auf möglichst hohen Temperaturen ermöglicht.

Dies ist grundsätzlich durch die Verwendung elektromagnetischer Hochfrequenzstrahlung realisierbar. Beispielsweise ist die bekannte Trocknung verschiedenster Substanzen mittels Mikrowellen ein technisch geführtes und artverwandtes Verfahren. Auch werden in der Literatur Verfahren beschrieben, wo mittels Mikrowellenenergie (z. B. 0.915 GHz, 2.46 GHz) Adsorber regeneriert werden können (z. B. Bathen, D. und Schmid-Traub, Chem. Ing. Technik (68), 91, 1996).

Üblicherweise sind diese Verfahren derart angelegt, daß ein für die Hochfrequenzstrahlung im wesentlichen transparentes Adsorbentmaterial eingesetzt wird. Beispiele hierfür sind im Bereich der typischen Mikrowellenfrequenzen (0.915 GHz, 2.46 GHz) Quarz, Aluminiumoxid, Cordierit, Mullit und bestimmte Zeolithe (z. B. hydrophobe Materialien). Aktivkohle wäre ein Beispiel für ein weit weniger HF-transparentes Material.

Die oben genannten Materialien sind unmagnetische Stoffe, dadurch wird die Einkopplung von Mikrowellen durch die im allgemeinen frequenz- und temperaturabhängige komplexe Dielektrizitätskonstante (DK) beschrieben:

$$\epsilon = \epsilon' + i \epsilon'' \quad (1)$$

Der Imaginäranteil der DK beinhaltet Verluste durch Leitungs- und Polarisationsströme. Der dielektrische Verlustwinkel δ_ϵ ist definiert durch:

$$\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon' \quad (2)$$

Er ist ein Maß für das Absorptionsvermögen elektromagnetischer Wellen. Die volumenspezifische Absorption von Mikrowellenenergie im Inneren eines entsprechend absorbierenden Materials ist gegeben durch die Verlustleistungs-

dichte:

$$P_{\text{abs}} = \pi \nu \epsilon' \tan \delta_e |E|^2 \approx \pi \nu \epsilon' |E|^2 \quad (3)$$

mit der Frequenz ν und der elektrischen Feldstärke E im absorbierenden Volumen.

Viele oxidischen Absorbermaterialien sind bei Temperaturen unterhalb ca. 150–200°C durch sehr kleine δ_e -Werte charakterisiert ($\epsilon'' \rightarrow 0$) und damit hinsichtlich ihrer möglichen Leistungsaufnahme gemäß (3) limitiert.

Eine verbesserte Leistungsaufnahme kann erwartet werden, wenn die adsorbierten Substanzen entweder polar oder leicht polarisierbar sind, z. B. Wasser, Stick- und Schwefeloxide, partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe (Alkohol, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) sowie einfache aromatische Kohlenwasserstoffe. Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe erfüllen die notwendigen Kriterien hingegen nicht.

Es wird also in der Praxis notwendig sein, Adsorbermaterialien mit einer gewissen Absorptionsfähigkeit für die Hochfrequenzstrahlung einzusetzen, um ein Anlaufen des Desorptionsprozesses in vernünftigen Zeilen zu realisieren, insbesondere dann, wenn höhere Temperaturen erzielt werden sollen. Dafür sind auch vergleichsweise hohe elektrische Feldstärken gemäß (3) erforderlich. Bei Mikrowellensystemen müssen dazu Resonatoren eingesetzt werden. Konstante Felddichten werden damit jedoch in keinem Fall erreicht, insbesondere nicht bei der für manche Anwendungsfälle erforderlichen Verwendung von Resonatoren für höhere Moden (E_{nm} und H_{nm}).

Es ist ein Charakteristikum bei allen oxidkeramischen Adsorbermaterialien und auch solchen mit Kohlenstoffkomponenten (div. Aktivkohlen), daß ab einer materialspezifischen Schwelltemperatur der Verlustwinkel δ_e steil ansteigt. Dies führt in Verbindung mit der stark inhomogenen E-Feldverteilung ab einer individuellen kritischen Temperatur zu einem sich lawinenartig selbstverstärkenden Wechselspiel zwischen sich immer weiter erhöhender Absorptionsfähigkeit für die elektromagnetische Strahlung und daran gekoppelt einen immer höheren Leistungseintrag an der Stelle hoher elektrischer Felder, das heißt punktuell im gesamten Adsorber. Dieser Effekt wird als "Thermal Runaway" bezeichnet. Falls er eintritt, wird der Adsorber irreversibel geschädigt und die Einheit ist nach kürzester Zeit vollkommen zerstört.

Hinsichtlich des praktischen Einsatzes sind daher, zumindest für höhere angestrebte Arbeitstemperaturen, vergleichsweise aufwendige Temperaturmeß- und Regelungseinheiten bzw. zusätzlich eine permanente Kontrolle abgegebener Mikrowellenleistung mit entsprechender Regeleinrichtung erforderlich.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur thermischen Regeneration eines Adsorbers anzugeben, bei der eine Schädigung des Adsorbers sicher und ohne komplexe Regelstrategien verhindert wird.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung zur Anwendung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Adsorber sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Gemäß der Erfindung werden einem dielektrischen, nahezu verlustfreien Adsorbermaterial magnetische, bevorzugt ferritische Stoffe beigemischt. Die elektromagnetische Absorptionseigenschaft von Ferriten ist magnetischer Natur und entsprechend (3) gegeben durch

$$P_{\text{abs}} = \pi \nu \mu' \tan \delta_\mu |H|^2 \approx \pi \nu \mu'' |H|^2 \quad (4)$$

mit der komplexen Permeabilitätskonstanten

$$\mu = \mu' + i \mu'' \quad (5)$$

mit dem magnetischen Verlustwinkel δ_m , der durch

$$\tan \delta_m = \mu''/\mu' \quad (6)$$

definiert ist.

Magnetische Absorbermaterialien verhalten sich demzufolge grundsätzlich anders als elektrische Absorbermaterialien und zwar in der Weise, daß sie nur unterhalb der sogenannten Curie-Temperatur ankoppeln. Oberhalb der Curie-Temperatur verschwinden die magnetischen Eigenschaften ($\mu'' = 0$ und damit $\tan \delta_m = 0$) und ein weiterer Leistungseintrag in das Material findet nicht mehr statt. Insofern stellen magnetische, elektromagnetische Energie absorbierende Materialien (im folgenden kurz als "magnetische Absorber" bezeichnet) hinsichtlich des Eintrags von Mikrowellenleistung selbstregulierende Systeme dar. Die individuelle Curie-Temperatur entspricht dabei der maximal erreichbaren Temperatur durch die Mikrowellenheizung. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann somit der Thermal Runaway sicher und ohne Verwendung weiterer Regelungsmechanismen vermieden werden.

Als magnetische Absorbermaterialien können z. B. Weichferrite des Typs $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Me: zweiwertiges Metallion oder Hartferrite des Typs $\text{MeO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Me: Ba, Pb, Sr verwendet werden.

Eine bevorzugte Gestaltung mikrowellenregenerierbarer Adsorber besteht darin, einer Pelletschüttung von aktivem, dielektrischem Adsorbermaterial gleichmäßig verteilte magnetische Absorberpellets hinzu zu mischen. Damit ist man in der Art der aktiven Adsorbermaterialien weitestgehend frei. Der magnetische Absorber ist dabei so zu wählen, daß die Curie-Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur (Thermal Runaway) des dielektrischen Adsorbermaterials liegt.

Der neben dem dielektrischen Adsorbermaterial vorhandene magnetische Absorber muß nicht, kann jedoch auch adsorptive Eigenschaft aufweisen.

Es besteht auch die Möglichkeit, den magnetischen Absorber als Vollmaterial, d. h. ohne dielektrisches Adsorbermaterial einzusetzen, was jedoch die Anwendungsbreite deutlich einschränkt. Eine leichte Durchströmung des Adsorberbettes mit Luft zum raschen Abtransport der desorbierten Gase wirkt dabei stark unterstützend.

Es ist darüber hinaus möglich, die Gestaltung mikrowellenregenerierbarer Adsorbermaterialien derart vorzunehmen, daß monolithische Adsorbermaterialien (z. B. die von der Kfz-Abgaskatalyse bekannten Cordierit-Honeycombstrukturen) mit einem Gemisch aus magnetischem Absorber und aktivem (dielektrischen) Adsorbermaterial beschichtet werden. Ein anderes Ausführungsbeispiel ist die Herstellung der monolithischen Keramikstruktur aus Ferritmaterial und dessen Beschichtung mit aktivem (dielektrischem) Adsorbermaterial.

In der Figur ist ein mögliches Verfahrensschema für die Anwendung in mobilen Kabinenluftsystemen (z. B. Straßenfahrzeuge) dargestellt. Die Zuluft der Kabine durchströmt dabei zunächst das Partikel/Aerosolfilter PAF und danach das Adsorberbett AD zur Abtrennung gasförmiger Schadstoffe bevor sie der Kabine zugeführt wird. Die Adsorbereinheit besteht aus der Mikrowellenquelle MW und dem Adsorberbett AD, das mit dem entsprechend ausgewählten Sorbens zur Abtrennung der gasförmigen Schadstoffe und dem mikrowellenabsorbierenden Ferritpartikeln gefüllt ist. Im Beladungsbetrieb wird die gesamte Zuluft zur Schadstoffabtrennung durch das Adsorberbett AD geleitet.

Nach einem vorher festgelegten Beladungsintervall wird die Regeneration des Adsorberbettes AD eingeleitet. Hierzu wird die Zuluft im Bypass um die Adsorbereinheit geleitet und nur ein geringer Teilstrom in der Regenerationsphase durch das Adsorberbett AD geführt. Zu Beginn der Regeneration wird die Mikrowellenquelle MW aktiviert, und somit die zur Aufheizung des Adsorberbettes AD erforderliche hochfrequente elektromagnetische Strahlung erzeugt. Die Ferrit-Partikel im Adsorberbett AD absorbieren die Energie und beschleunigen den Aufheizprozeß im Adsorberbett. Der Teilstrom der Zuluft, der in der Regenerationsphase durch das Adsorberbett AD geführt wird, nimmt die freigesetzten Gasmoleküle auf und transportiert sie aus dem Bett. Diese Abluft wird entweder in die Umgebung geführt oder bevorzugt der Ansaugluft für den Verbrennungsmotor zugemischt, in dem die Schadstoffe verbrannt werden. Die Regeneration wird nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder über eine Temperaturregelung beendet. Aufgrund der gezielt zugeführten und homogen im Adsorberbett AD erteilten Heizenergie nimmt die Regeneration des Adsorbers nur eine verhältnismäßig geringe Zeit in Anspruch (Minutenbereich), in der die Zuluft ungefiltert der Fahrzeuggabine zugeführt wird.

nerierbarer Adsorber, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem magnetischen, mikrowellen-absorbierendem Material besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Regeneration eines dielektrischen Adsorbers, wobei der beladene Adsorber durch Einstrahlung von Mikrowellenenergie homogen aufgeheizt und damit regeneriert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der dielektrische Adsorber zusätzlich ein magnetisches, mikrowellen-absorbierendes Material enthält, wobei die Curie-Temperatur des magnetischen, mikrowellen-absorbierenden Materials unterhalb der kritischen Thermal Runaway-Temperatur des dielektrischen Adsorbers liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrowellenfrequenzen zwischen 0,5 GHz und 5 GHz eingesetzt werden und diese Frequenzen mittels eines Mikrowellen-Magnetrons erzeugt werden.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als magnetisches, mikrowellen-absorbierendes Material ein Ferritmaterial eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als dielektrische Adsorbermaterialien oxidische Werkstoffe wie Silicagel, Zeolithe, Aluminiumoxid, Cordierit, Mullit oder Aktivkohle verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber anstatt einem dielektrischen Adsorbermaterial und einem magnetischen, mikrowellen-absorbierendem Material nur das magnetische, mikrowellen-absorbierende Material umfaßt, wobei dieses adsorbierenden Charakter aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es an Bord eines Kraftfahrzeugs durchgeführt wird.
7. Durch Einstrahlung von Mikrowellenenergie regenerierbarer Adsorber aus einem dielektrischem Material, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber zusätzlich ein magnetisches, mikrowellen-absorbierendes Material enthält, wobei die Curie-Temperatur des magnetischen, mikrowellen-absorbierenden Materials unterhalb der kritischen Thermal Runaway-Temperatur des dielektrischen Materials liegt.
8. Durch Einstrahlung von Mikrowellenenergie rege-

- Leerseite -

